بررسی تأثیر زیرکونیای کلوئیدی بر مقاومت به خوردگی جرم‌های آلومینایی کم سیمان در برابر سرباره فولاد*

مقاله علمی – پژوهشی

مصطفی عبادی[۱]	اسمعیل صلاحی[۲]	هودسا مجیدیان[۳]	آیدا فایقی‌نیا[٤]

چکیده

هدف از انجام این پروژه بهبود مقاومت به خوردگی جرم‌های پایه آلومینایی کم سیمان و فوق کم سیمان در برابر سرباره کوره قوس الکتریکی است. برای این منظور زیرکونیای کلوییدی به مقدار ۱، ۲ و ٤ درصدوزنی جایگزین سیمان آلومینات کلسیمی شد. از ضریب آندریازن q=۰/۲۳ جهت تهیه نمونه مرجع با ۵٪ سیمان استفاده شد. چگالی و تخلخل نمونه‌های سینتر شده در دمای ١٦٢٠ °C و مقاومت به خوردگی آنها اندازه‌گیری شد. همچین بررسی‌های ریز ساختاری با پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. نتایج نشان داد که نمونه‌های دارای زیرکونیای کلوییدی، تخلخل بیشتری داشتند و نفوذ سرباره در آنها افزایش یافت. مقاومت به خوردگی با ۲٪ وزنی زیرکنیای کلوییدی بهبود یافت.

واژه‌های کلیدی فولاد، خوردگی، زیرکونیا، آلومینا.

Effect of Colloid Zirconia on Corrosion Resistance of Low Cement Alumina Mortar under Arc Furnace Slag

M. Ebadi		E.Salahi		H.Mjidian		A.Faeghinia

Abstract

The purpose of this project is to improve the corrosion resistance of alumina base low-cement and ultra-low cement mortar against arc furnace slag. For this purpose, calcium aluminate cement was replaced by 1, 2 and 4 wt.% colloidal zirconia. Andreasen coefficient of 0.23 was chosen as a reference sample using 5% cement. Density, porosity and corrosion resistance of samples sintered at a temperature of 1620°C were measured. Microstructural investigations X-ray were also done by diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Results were show that the samples which contain colloidal zirconia have higher porosity lead to the more penetration of slag. Corrosion resistance was improved by 2 wt.% colloidal zirconia.

Key Words Steel, Corrosion, Zirconia, Alumina.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۹٦/۸/۱۷ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/٤/۲٦ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک ، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج.

(۲) استاد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج.

(۳) نویسندهٔ مسئول، استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج.

(٤) دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج.

Email:h.majidian@merc.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v31i2.68586

مقدمه

مواد نسوز، طبق تعریف مواد مقاوم به گرما هستند و در برابر تنش و کرنش مکانیکی، تنش و کرنش گرمایی، خوردگی و سایش توسط ذرات جامد، مایع و گاز، نفوذ گاز و سایش مکانیکی در دماهای گوناگون قرار می‌گیرد [1]. توسعه مصرف‌کنندگان اصلی مانند صنعت فولاد و همچنین صنایع دیگر مانند آلومینیوم، مس، سرب، روی، شیشه و سیمان باعث فشار بر صنعت نسوز شده تا کیفیت نسوزها را افزایش دهند. نیروی محرکه برای تغییر، بهبود فناوری تولید یا طول عمر بیشتر محصول است.

در هنگام خوردگی ابتدا زمینه مـورد حملـه قـرار مـی گیرد [2,3]. بنابراین ترکیب زمینه تـاثیر مهمـی بـر خـواص مقاومت به خوردگی دارد. اکسید کلسیم می‌تواند بـا آلومینـا واکنش دهد و فاز هیبونیت (CA_6) تشـکیل دهـد. در چنـد پژوهش به محافظت آلومینا توسط این ترکیـب اشـاره شـده است [4-6].

انواع گوناگونی از سیستم اتصال توسعه‌یافته‌اند و در یک جرم می‌توان از چند سیستم اتصال به طور همزمان استفاده کرد. پرکاربردترین سیستم اتصال در جرم‌های نسوز سیمان آلومینات کلسیمی (CAC) است. اما به دلیل وجود اکسید کلسیم در این ترکیب امکان ایجاد فازهای دما پایین و افت خواص وجود دارد. به همین دلیل رفته‌رفته انواع پیوندهای دیگر ایجاد شد. پیوندهای کلوییدی از جمله آن‌ها است. سیلیس کلوییدی و آلومینای کلوییدی برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته‌اند [7,8]. موخوپادهیا و همکارانش تاثیر سل های مولایت و اسپینل به عنوان سیستم اتصال در جرم های ریختنی فوق کم سیمان پایه آلومینایی را بررسی کردند [9]. برای تولید سل مولایت، میکروسیلیس به سل آلومینا و برای تولید سل اسپینل، کلرید منیزیم به سل آلومینا اضافه شد. جرم با سیستم پیوند سل مولایت مقاومت به خوردگی بهتری را نشان داد. تراکم نمونه شامل مولایت بیشتر بود که دلیل مقاومت بیشتر نمونه می‌تواند باشد. انتظار می‌رود با اضافه شدن زیرکونیا به ترکیب فازهای جدیدی که منجر به بهبود مقاومت به خوردگی می‌شود، تشکیل شود. خوردگی نسوزها در صنعت فولاد باعث توقف تولید و کاهش راندمان و افزایش هزینه‌ها می‌شود. بنابراین بهبود خوردگی در نسوزها از اهمیت بالایی در این صنعت برخوردار است. هدف از انجام این پروژه بررسی تاثیر زیرکونیای کلوئیدی در جهت بهبود نسبی خوردگی در نسوزها می‌باشد.

کارهای تجربی

مواد اولیه

آلومینـای تبـولار (۹۹,۵٪، ۰-٤ mm و آلکـان فرانسـه) بـه عنوان اگریگیت انتخاب شد. زمینه شـامل آلومینـای تبـولار، سیمان آلومینـات کلسـیمی (France ،Kerneos ،Secar 71) ۵٪ به عنوان سیستم اتصال، میکروسـیلس (Elkem ،U۹۷۱) ۳٪ به عنوان پرکننده/اصلاح کننده، منیزیـای دد بـرن (۹۸٪، ایرانی) ۳٪ و زیرکونیا (چینی، فاز مونوکلینیک) تهیه شـد.از دولاپیکس zschimmer and schwarz) CE64) و تری پلـی فسفات سدیم (TPP) به عنوان پراکنده ساز و اسیدسیتریک (Merc) به عنوان کندکننده گیرش استفاده شد.

توزیع اندازه ذرات

توزیع اندازه ذرات اگریگیت‌های جرم برای بررسی خواص با استفاده از مدل آندریازن اصلاح‌شده تعیین شـد. ضـریب آندریازن (q) برابر ۰/۲۳ در نظـر گرفتـه شـد. رنـج توزیـع دانه‌بندی در جدول (۱) و ترکیب نمونـه مرجـع در جـدول (۲) آورده شده است.

جدول ۱ محدوده توزیع دانه‌بندی

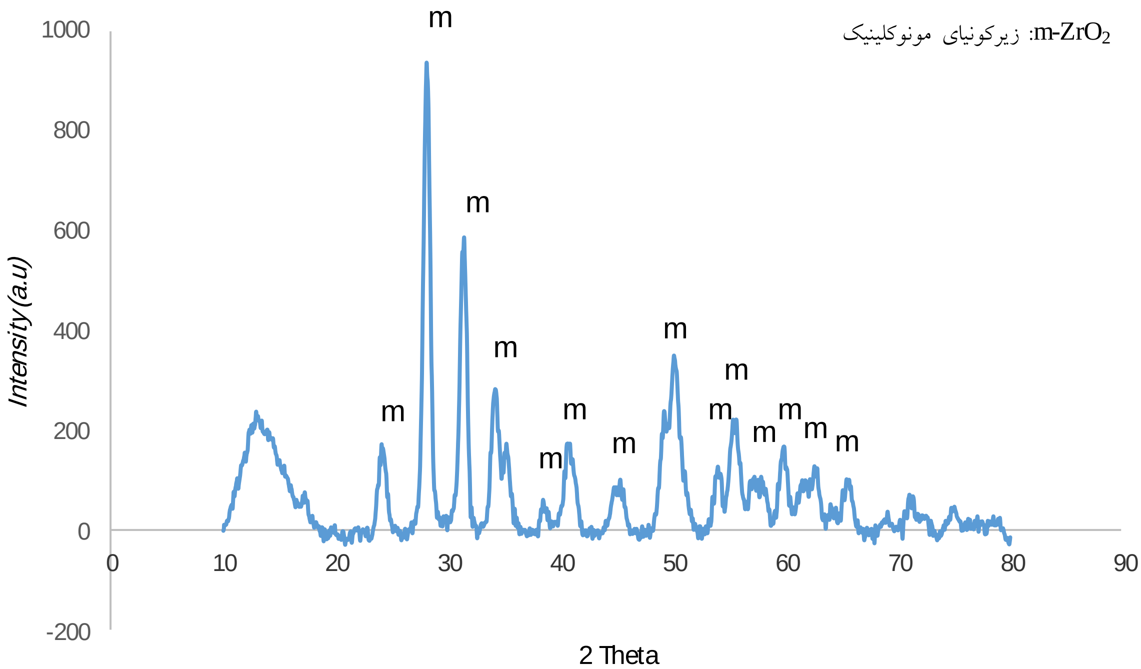
محدوده توزیع دانه‌بندی(mm)	<۰/۰٤٤	۰/۰٤٤–۰/۰٦۳	۰/۰٦۳–۰/۱۰۵	۰/۱۰۵–۰/۲۵	۰/۲۵–۰/۵۹۵	۱–۰/۵۹۵	۲–۱	٤–۲
q=۰/۲۳ (g)	۲۹/۲٦	۳/۳٤	۵/۳٦	۱۰/٤۷	۱۲/۸	۸/۹٦	۱۳/۷	۱٦/۱۵

جدول ۲ ترکیب نمونه مرجع

ترکیب	درصد q=۰/۲۳ (٪)
اگریگیت	
آلومینای تبولار	٦٢/١٤
ترکیب زمینه	
آلومینای تبولار	٢٥/٨٦
منیزیا	٣
میکروسیلیس	٤
سیمان آلومینات کلسیم	٥
افزودنی	٠/٢

در ادامه زیرکونیای کلوئیدی با ٢٠٪ wt ماده جامد در درصدهای وزنی ١، ٢ و ٤ جایگزین سیمان شد. به منظور ایجاد کلوئید، نیاز به ذرات با اندازه کمتر از ١ µm داریم.

پودر زیرکونیا با استفاده از آسیاب سیاره‌ای مورد خردایش قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس زیرکونیا در شکل (١) آورده شده است. برای این منظور از کاپ زیرکونیایی وگلوله‌های زیرکونیایی استفاده شد. دور ٢٨٠ rpm، زمان ٢٤ ساعت و محیط آبی انتخاب شد. سپس برای پایدارسازی ذرات زیرکونیا در آب از دولاپیکس CE64 و سدیم دو دسیل سولفانات (SDS) به عنوان پراکنده ساز و سرفکتانت استفاده شد. این سوسپانسیون ٢٠ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. بعد از آن از اولتراسونیک معمولی به مدت ١٠ دقیقه و اولتراسونیک پروبی به منظور شکستن آگلومره‌ها و پایداری بیشتر ذرات استفاده شد.



شکل ١ الگوی پراش پرتو ایکس زیرکونیا

تهیه نمونه

از مخلوط کن هوبارت برای مخلوط کردن مواد اولیه استفاده شد. به مدت یک دقیقه به صورت خشک هم‌زده شد. بعد از آن آب مورد نیاز در مدت ۱ دقیقه به ترکیب اضافه شد و هم‌زدن تا رسیدن به یک جرم خودجاری شونده ادامه یافت (حدود ٤ دقیقه). رفتار جریان با استفاده از استاندارد ASTM C۲۳۰ اندازه‌گیری شد. در تهیه نمونه به روش ریختنی جرم به داخل یک قالب با ابعاد cm^3 ۵*۵*۵ ریخته شد و به نمونه برای انجام گیرش زمان داده شد. سطح نمونه به دست آمده با استفاده از پلاستیک پوشانده شد و به منظور کامل شدن گیرش سیمان نمونه به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. سپس نمونه از قالب جدا شد و در دمای ۱۱۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

افزودن منیزیای ددبرن منجر به افزایش درصد آب می شد. روشهای مختلف خردایش مورد آزمون قرار گرفت. اگریگیت های منیزیا توسط سنگ‌شکن فکی مورد خردایش قرار گرفت و پودر زیر ۷٤ µm آن مورد استفاده قرار گرفت، که این بار تاثیر زیادی روی درصد آب نداشت.

دانسیته بالک (BD) و تخلخل ظاهری (AP) با استفاده از استاندارد ASTM C ۲۰ اندازه‌گیری شد.

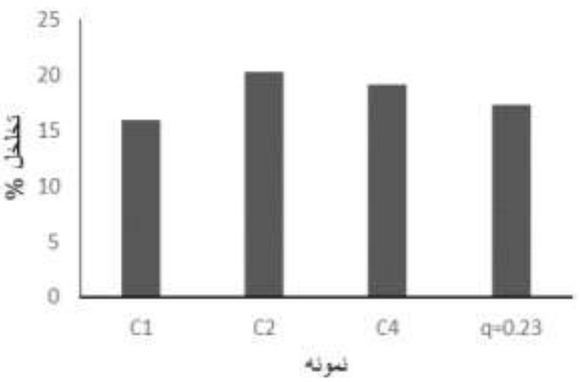
به منظور انجام تست خوردگی، در نمونه‌های شکل داده شده حفره‌ای به قطر ۱/٤ cm و عمق ۲ cm ایجاد شد. در تمام نمونه‌ها ۳ gr سرباره در داخل حفره ریخته شد و نمونه در دمای ۱٦۲۰°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. بعد از آن نمونه‌ها به منظور انجام بررسی بیشتر از وسط برش داده شدند.

به منظور شناسایی و مشاهده ساختار و ریخت‌شناسی مواد از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (Scanning Electron Microscopy) مدل (Cambridge Stereo Scan) UK۳٦۰ و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM و بمنظور بررسی تغییرات فازی در هر یک از نمونه ها از دستگاه پراش اشعه ایکس استفاده شد.

نتایج و بحث

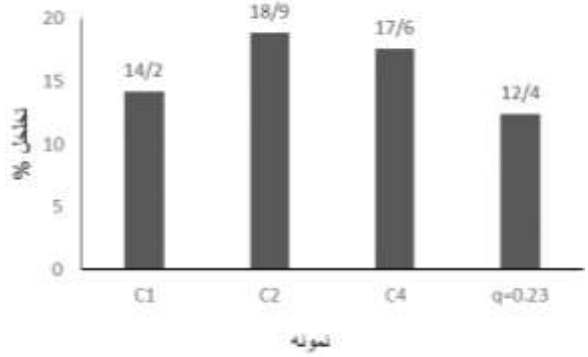
درصد تخلخل

تخلخل نمونه‌های C۱، C۲ و C٤ بعد از خشک شدن در دمای ۱۱۰°C در شکل (۲) آورده شده است. در نمونه C۱ با جایگزینی ۱٪ از سیمان با زیرکونیای کلوییدی تخلخل ظاهری نیز حدود ۱٪ کاهش داشته است که می‌تواند مربوط به اندازه ذرات نزدیک به نانو زیرکونیا باشد که به تراکم بیشتر کمک کرده است. اما در دو نمونه دیگر تخلخل کمی افزایش نشان می‌دهد. بخش اصلی این افزایش مربوط به ایجاد حباب در جرم پس از افزودن کلویید می‌باشد که در C۲ شدیدتر بود.



شکل ۲ درصد تخلخل نمونه‌های دارای کلویید بعد از خشک شدن در دمای ۱۱۰°C

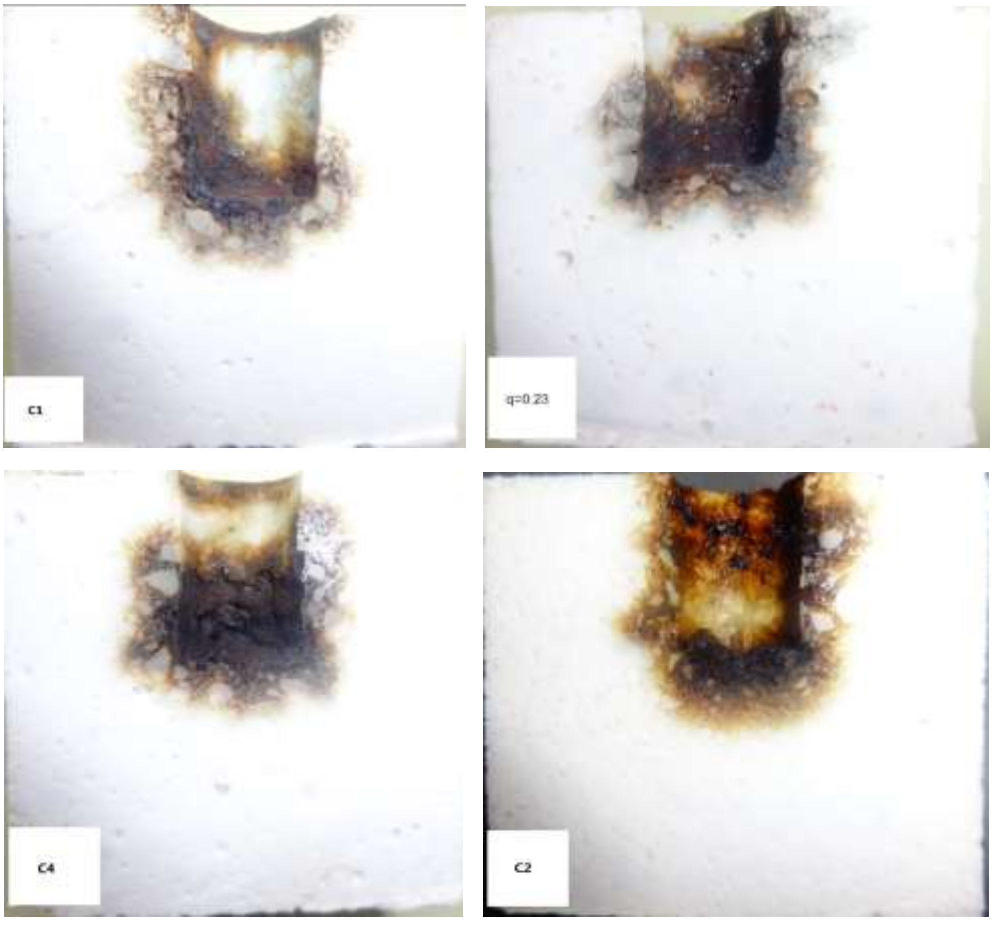
تخلخل نمونه‌های C۱، C۲ و C٤ بعد از سینترشدن در دمای ۱٦۲۰ °C در شکل (۳) آورده شده است. کاهش تخلخل در این نمونه‌ها بعد از سینتر نسبت به نمونه‌های تمام سیمانی کمتر است. با کاهش سیمان، فازهای دما پایینی که به سینتر بدنه کمک می‌کرد، کمتر تشکیل شده است. نمونه C۱ حدود ۲٪ کاهش تخلخل داشت، درحالی‌که نمونه q=۰/۲۳ حدود ۵٪ کاهش تخلخل را نشان داد. نمونه C۲ حدود ۱/۵٪ کاهش تخلخل را نشان داد. در نمونه C٤ کاهش تخلخل ۱/٦٪ بود.



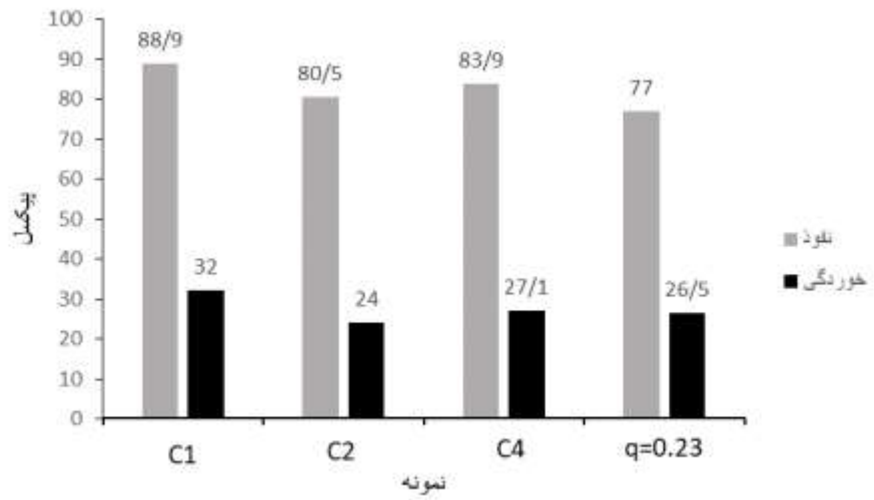
شکل ۳ درصد تخلخل نمونه‌های دارای کلویید بعد از سینتر در دمای ۱۶۲۰ °C به مدت ۲ ساعت

خوردگی

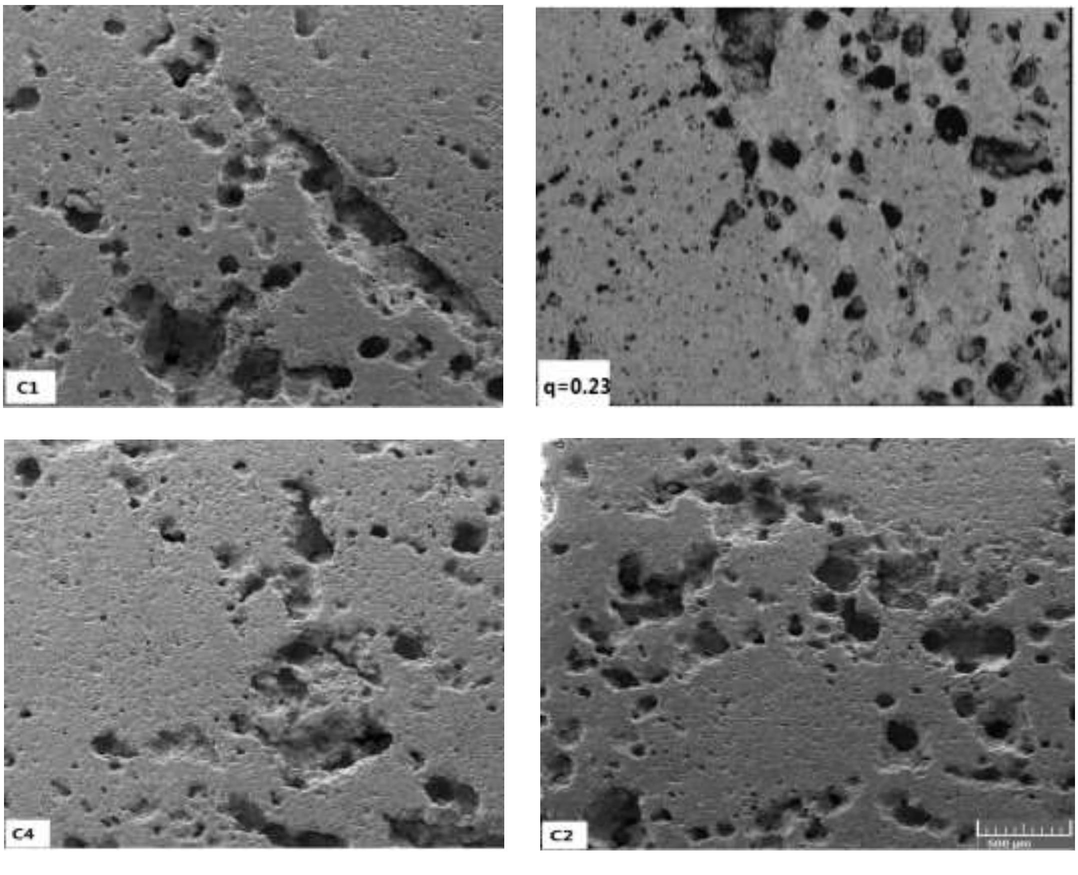
سرباره کوره قوس الکتریک شرکت فولاد مبارکه برای انجام آزمون خوردگی نمونه‌ها تهیه شد. زیرکونیا را به دلیل نسوزندگی ذاتی بالا و مقاومت خوب به محیط‌های خورنده می‌توان به ترکیب جرم‌ها اضافه کرد [10]. تصاویر سطح مقطع نمونه‌های آزمون خوردگی در شکل (٤) آورده شده است. اندازه‌گیری میزان خوردگی و نفوذ که با نرم‌افزار SPIP اندازه‌گیری شده در شکل (۵) بر حسب پیکسل آورده شده است. در نمودار مشخص است که درصد خوردگی در نمونه C۲ بهتر از نمونه C۱ و C٤ است. عدد به دست آمده برای نمونه C۲، ٢٤ می‌باشد، که اختلاف کمی با شاخص خوردگی در C٤ دارد. اما با توجه به تخلخل بیشتر در نمونه C۲ نسبت به نمونه C٤ و q=۰/۲٤ می‌توان ادعا کرد که بهبود زیادی در مقاومت به خوردگی این نمونه حاصل شده است. اما مقاومت به نفوذ این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های تمام سیمانی کاهش یافته است که می‌تواند مربوط به افزایش درصد تخلخل در این نمونه‌ها باشد.



شکل ٤ تصویر سطح مقطع نمونه های خورده شده بعد از سینتر در دمای ۱٦۲۰ °C به مدت ۲ ساعت ریزساختار



شکل ۵ میزان خوردگی و نفوذ در نمونه ها

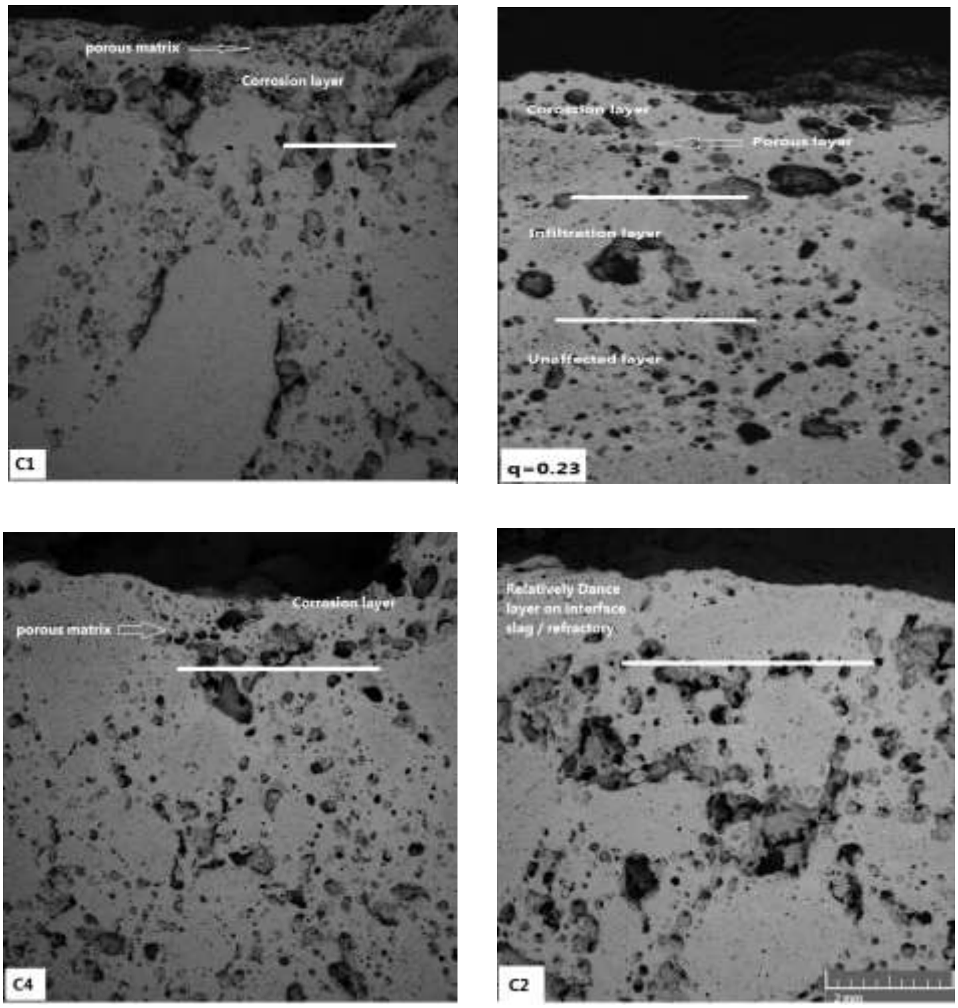


شکل ٦ ریزساختار نمونه ها بعد از سینتر در دمای C˚ ١٦٢٠ به مدت ۲ ساعت

ریز ساختار نمونه‌ها بعد از سینتر در دمای ١٦٢٠ °C به مدت ۲ ساعت در شکل (٦) آورده شده است. در ساختار تمام نمونه‌ها زمینه متخلخل مشخص است، اما نکته مهم ایجاد ترک و تخلخل بین زمینه و اگریگیت است. زمینه در هنگام سینترشدن به دلیل ایجاد فازهای دما پایین منقبض می‌شود. اگریگیت در سینتر شرکت نمی‌کند. بنابراین در اثر

این انقباض بین زمینه و اگریگیت ممکن است ترک ایجاد شود. عامل تاثیر گذار دیگر فازهایی است که ایجاد می‌شود. در این ترکیب به دلیل حضور منیزیا و آلومینا، اسپینل تشکیل می‌شود. تشکیل فاز اسپینل با افزایش حجم همراه است. این افزایش حجم می‌تواند عاملی برای پر کردن تخلخل‌ها و فاصله بین زمینه و اگریگیت باشد. از طرفی تشکیل اسپینل می تواند منجر به ایجاد ریزترک شود [11]. به نظر می‌رسد در نمونه q=۰/۲۳ این انقباض و انبساط نسبتا متعادل بوده است. در این نمونه بین اگریگیت و زمینه تقریبا ترکی دیده نمی‌شود اما تخلخل وجود دارد. زمینه C۱ نسبت به دو نمونه C2 و C4 متراکم‌تر است که این می‌تواند به دلیل بالا بودن درصد سیمان باشد. تراکم زمینه در اطراف اگریگیت نمونه C۲ نسبت به نمونه‌های دیگر کمتر است. بنابراین انتظار می‌رود به دلیل افزایش سطح، خوردگی افزایش یابد، درحالی‌که مقاومت به خوردگی در این ترکیب بهبود داشته است. به نظر می‌رسد در این نمونه تاثیر ترکیب بیشتر از تاثیر تراکم است. به نظر می‌رسد، کاهش ۲٪ از سیمان و جایگزینی آن با زیرکونیا توانسته خوردگی غیرمستقیم را افزایش دهد. فازهای تشکیل‌شده در این نمونه اهمیت زیادی در خواص به دست آمده دارد، بنابراین فازهای تشکیل‌شده در نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

ریز ساختار نواحی خورده شده در نمونه‌های q=۰/۲۳، C۱، C۲ و C٤ در شکل (۷) آورده شده است].



شکل ۷ ریزساختار سطح در تماس با سرباره

عمق خوردگی در نمونه‌های گوناگون متفاوت است. در نمونه q=۰/۲۳ در سطح تماس سرباره و نسوز تخلخل زیادی ایجاد شده است که مربوط به حل شدن زمینه در سرباره است. در اثر حل شدن زمینه، اگریگیت که عامل اصلی مقاومت در برابر سرباره است، به داخل سرباره می‌افتد و سطح بیشتری از زمینه در برابر خوردگی قرار می‌گیرد. در قسمت نفوذ سرباره در زمینه، ساختار نسبتا متراکمی ایجاد شده است که مربوط به پر شدن تخلخل‌های نمونه توسط سرباره است. در نمونه‌های C۱، C۲ و C٤ تشخیص نواحی از هم مشکل است. در نمونه‌های C۱ و C٤ مرز بین ناحیه نفوذ و نسوز قابل تشخیص نیست. اما در این دو نمونه نیز در سطح تماس نسوز/سرباره لایه متخلخل مشخص است. در نمونه C۲، در سطح تماس نسوز و سرباره ساختار نسبتا متراکمی ایجاد شده است و اطراف اگریگیت‌ها تخلخل کمتری وجود دارد، با این‌که نزدیک‌ترین سطح از نسوز می‌باشد که در تماس با سرباره بوده است. در تصویر سطح مقطع نمونه C2 (شکل٤) مشخص است که سطح سرباره/نسوز نسبتا صاف است و کمتر خورده شده است. دلیل آن می تواند به نوع فازهای ایجاد شده در این سطح مربوط باشد.

شناسایی فازی

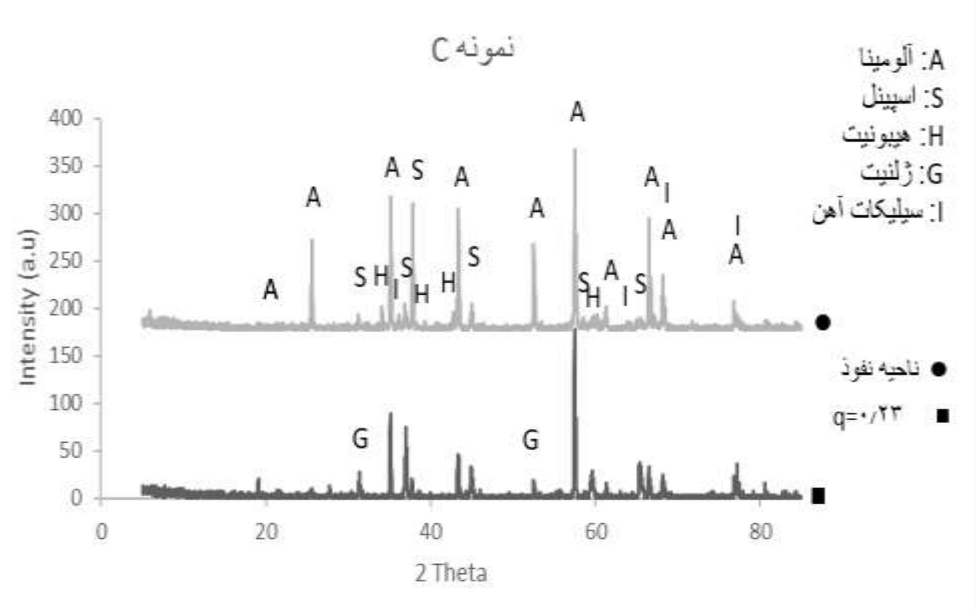
روش پراش پرتو پرتو ایکس به منظور تعیین فازها در نمونه‌های نسوز سینترشده مورد استفاده قرار گرفت. اطلاعات به دست آمده از این آنالیز با استفاده از نرم‌افزار X Pert رسم شد و فازها تعیین شد. الگوی پراش پرتو پرتو ایکس نمونه q=۰/۲۳ درشکل (۸) آورده شده است. فازهای اصلی تشکیل‌شده در این نمونه آلومینا، اسپینل ($MgAl_2O_4$) و ژلنیت ($Ca_2Al_2SiO_7$) هستند. در این نمونه مولایت تشکیل نشده است. اسپینل به افزایش مقاومت به خوردگی کمک می‌کند، اما ژلنیت ممکن است باعث کاهش مقاومت به خوردگی شود.

در ناحیه نفوذ آلومینا و اسپینل همچنان در ترکیب حضور دارند. اما ژلنیت کاهش یافته است و فازهای دارای آهن (Fe_2SiO_4) ایجاد شده است. در واقع اکسید آهن به فازهای با مقاومت شیمیایی پایین یا دمای ذوب پایین حمله کرده است. از طرفی فاز هیبونیت که مانند یک لایه محافظ عمل می‌کند تشکیل شده است.

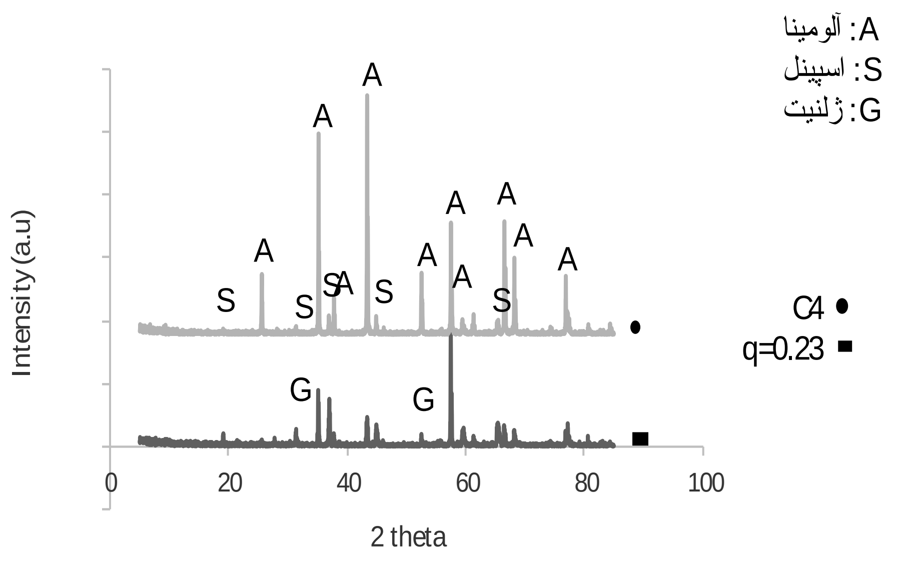
برای مقایسه فازهای تشکیل‌شده در نمونه q=۰/۲۳ و نمونه C٤ پراش پرتو ایکس این دو نمونه بعد از سینتر در دمای ١٦٢٠ °C به مدت ۲ ساعت در شکل (۹) آورده شده است. آلومینا و اسپینل دو فاز اصلی در این نسوزها هستند. با کاهش درصد سیمان از ۵٪ در نمونه q=۰/۲۳ به ۱٪ در نمونه C٤ شدت پیک‌های مربوط به فاز آلومینا افزایش یافته است. مشخص است که فازهایی مانند ژلنیت در نمونه C٤ کاهش داشته است.

نمونه‌های دارای زیرکونیای کلوییدی به منظور بررسی فازهای موجود توسط پراش پرتو ایکس مورد آنالیز قرار گرفت. شکل (۱۰) تفاوت پراش پرتو ایکس ناحیه نفوذ نمونه‌های q=۰/۲۳ ، C۱، C۲ و C٤ را نشان می‌دهد. مشخص است که فاز اصلی در این نواحی همچنان آلومینا است. فاز اسپینل نیز حضور دارد. درصد اسپینل در نمونه‌های گوناگون تغییر چندانی نمی‌کند. این مسئله می‌تواند به دلیل تغییر نکردن درصد آلومینا و منیزیا در ترکیب باشد. اما فازهای دیگر مانند ژلنیت در اثر حمله سرباره کاهش‌یافته‌اند. فاز سیلیکات آهن در ناحیه نفوذ نمونه q=۰/۲۳ ایجاد شده است. به نظر می‌رسد در نمونه‌های دیگر این فاز کاهش یافته است. هیبونیت در ترکیبات گوناگون درصدهای متفاوتی دارد. پیک مربوط به این فاز در نمونه C۲ بیشترین شدت را داراست، در حالی که این پیک در نمونه C٤ تقریبا محو شده است. شدت پیک هیبونیت در نمونه‌هایq=۰/۲۳ و C۱ پایین است. مصرف‌شدن اکسید کلسیم منجر به افزایش ویسکوزیته می‌شود [12]. شدت پیک‌های مربوط به آلومینا در نمونه C۲ کاهش یافته است که می‌تواند مربوط به مصرف شدن آلومینا برای تشکیل هیبونیت باشد. با وجود فاز هیبونیت

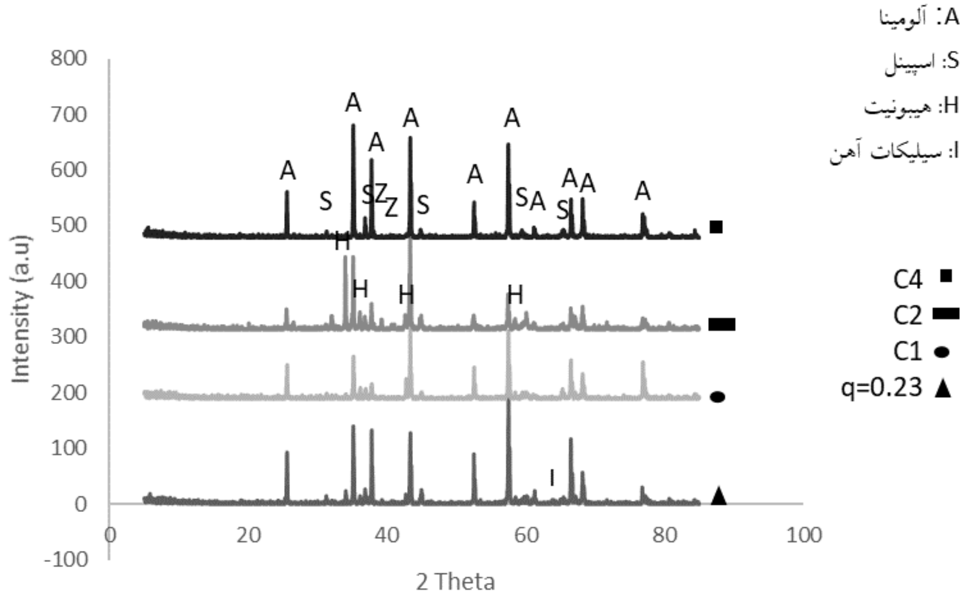
کمتر و تخلخل بیشتر در نمونه C٤ نسبت به نمونه C١، خوردگی در C٤ کمتر است. این مسئله می‌تواند به حضور زیرکونیا در زمینه این ترکیب مربوط باشد. پیک کوچکی از زیرکون در ترکیب این نمونه مشاهده شد. زیرکونیا با SiO_2 آمده از سرباره واکنش می‌کند و از حمله آن به زمینه و تشکیل فازهای دما پایین جلوگیری می‌کند.



شکل ۸ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه q=۰/۲۳



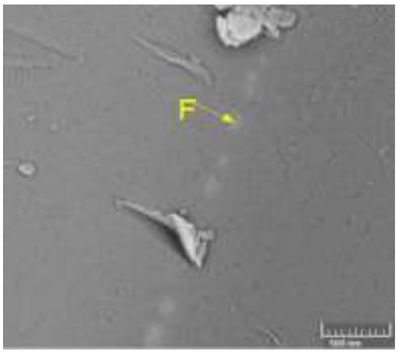
شکل ۹ مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه q=۰/۲۳ و نمونه C٤ بعد از سینتر در دمای ١٦٢٠ $^{\circ}C$ به مدت ٢ ساعت



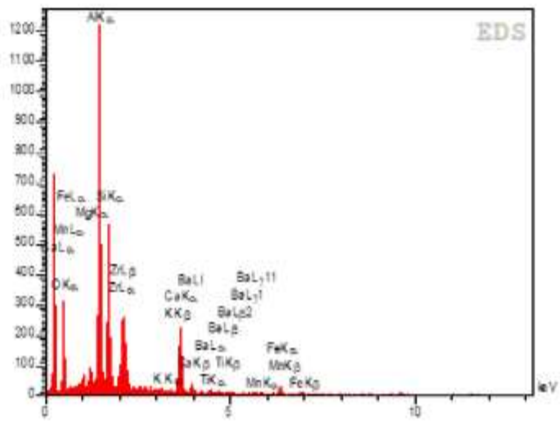
شکل ۱۰ مقایسه پراش پرتو ایکس ناحیه نفوذ نمونه‌های q=۰/۲۳، C1، C۲ و C٤

شکل (۱۱) مرز بین نفـوذ و نسـوز درناحیـه نفـوذ در نمونه C4 را نشان می دهد. نواحی سفید که شـبیه بـه خـط چین در مرکز تصویر قرار گرفته است مرز این دو ناحیـه را نشان می‌دهد. سمت چپ آن ناحیه نفوذ و سمت راست آن نسوز (اگریگت) قرار دارد. برای به دست آوردن ترکیب این نواحی سفید رنگ آنالیز EDX انجام شد (شکل ۱۲). جدول (۳) درصد عناصر این ناحیه را نشان می‌دهد.

درصد CaO در این ناحیه بیشتر از ۱۰٪ است، در حالی که درصد اکسید کلسیم نمونه C٤ کمتر از ۰/۳٪ است. حضور اکسید کلسیم می‌تواند منجر به ایجاد فازهای دما پایین شود. حضور درصد بالای این اکسید در ناحیه مرزی می‌تواند به دلیل وجود گرادیان زیاد درصد این ترکیب در سرباره و نسوز باشد. در واقع این گرادیان زیاد می‌تواند یکی از دلایل اصلی افزایش خوردگی در این نمونه نسبت به نمونه C۲ باشد. فاز هیبونیت ممکن است که ایجاد شده باشد اما به دلیل گرادیان و حضور درصد بالایی از اکسید کلسیم مورد حمله قرار گرفته و تبدیل به فاز دما پایینی مانند CA_2 شده باشد.



شکل ۱۱ مرز بین نفوذ و نسوز در ناحیه نفوذ در نمونه C٤

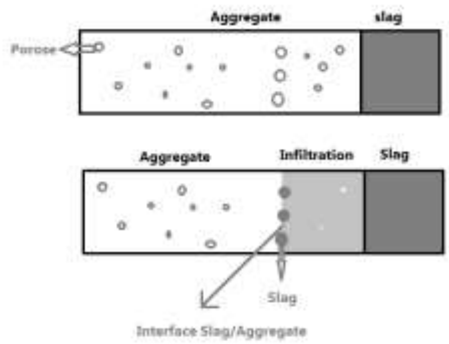


شکل ۱۲ درصد عناصر ناحیه F در نمونه C٤

جدول ۳ درصد عناصر ناحیه F در نمونه C٤

عناصر	Zr	Fe	Ca	Si	Al
درصد وزنی	۲/۳۳	۱/۳٤	۱۰/۳۷	۱۲/۷٦	۳۲/۹

اتفاقی که در اگریگیت آلومینای تبولار می‌افتد را می‌توان به صورت شکل کلی در شکل (۱۳) آورده شده است. به نظر می‌رسد در طی واکنش بین اگریگیت و سرباره، سرباره به داخل برخی تخلخل‌های درشت‌تر اگریگیت نفوذ می‌کند و باعث تشدید خوردگی می‌شود.



شکل ۱۱ تصویر شکل‌کلی از نفوذ سرباره به داخل اگریگیت

نتیجه گیری

با افزودن ۲٪ زیرکونیای کلوییدی به جای سیمان با وجود افزایش تخلخل، مقاومت به خوردگی بهبود یافت. در این ترکیب درصد فاز CA_6 که مانند یک لایه محافظ عمل می‌کند، نسبت به نمونه‌های دیگر بیشتر بود که می‌تواند عامل اصلی در افزایش مقاومت به خوردگی در این نمونه باشد. با افزودن ٤٪ زیرکونیای کلوییدی به جای سیمان با وجود افزایش تخلخل نسبت به نمونه دارای ۱٪ زیرکونیای کلوییدی، مقاومت به خوردگی بهبود یافت. در این ترکیب، تشکیل زیرکون منجر به افزایش مقاومت به خوردگی شد. افزودن یک ترکیب جدید با دانه‌بندی و خواص سینترپذیری متفاوت به یک توزیع دانه‌بندی بهینه، به منظور ایجاد تراکم بالا در نسوز نیاز دارد. زیرا این ترکیب جدید روی میزان انقباض و انبساط زمینه تاثیر می‌گذارد، و ممکن است روی تراکم بین اگریگیت و زمینه تاثیر منفی داشته باشد.

مراجع

1. Schacht, C., "Refractories Handbook", CRC Press, (2004).
2. Korgul, P., Wilson, D. and Lee, W., "Microstructural analysis of corroded alumina-spinel castable refractories", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, pp. 77-84, (1997).
3. Sarpoolaky, H., Zhang, S., Argent, B.B. and Lee, W.E., "Influence of grain phase on slag corrosion of low-cement castable refractories", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84, pp. 426-34, (2001).
4. Nagai, B., Matsumoto, O., Isobe, T. and Nishiumi, Y., "Wear mechanism of castable for steel ladle by slag", *Taikabutsu Overseas*, Vol. 12, pp. 15-20, (1992).
5. Kurata, K., Matsui, T. and Sakaki, S., "Castable lining technique to bottom of teeming ladle", *Taikabutsu Overseas*, Vol. 12, pp. 29-39, (1992).
6. Berjonneau, J., Prigent, P. and Poirier, J., "The development of a thermodynamic model for Al_2O_3–MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 623-635, (2009).
7. Ramezani, A., Mohebi, M.M. and Souri, A., "Incorporating nano-silica as a binder to improve corrosion resistance of high alumina refractory castables", *Journal of materials engineering and performance*, Vol. 22,

pp. 1010-1017, (2013).

8. Anderson, M., Hrenak, L. and Snyder, D., "Advances in no cement colloidal silica bonded monolithic refractories for aluminum and magnesium applications", *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories*, Wiley, pp. 1285-1290 (2013).
9. Mukhopadhyay, S., Ghosh, S., Mahapatra, M., Mazumder, R., Barick, P., Gupta, S. and Chakraborty, S., "Easy-to-use mullite and spinel sols as bonding agents in a high-alumina based ultra low cement castable", *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 719-729, (2002).
10. Liu, Y., Han, V, Zhang, T., Yu, H., Yan, W., Wei, Y. and Li, N., "Effect of zirconia particle size on the properties of alumina-spinel castables", *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 16961-16968, (2016).
11. Sako, E., Braulio, M., Milanez, D., Brant, P. and Pandolfelli, V., "Microsilica role in the CA_6 formation in cement-bonded spinel refractory castables", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, pp. 5552-5557, (2009).
12. Gehre, P., Aneziris, C., Veres, D., Parr, C., Fryda, H. and Neuroth, M., "Improved spinel-containing refractory castables for slagging gasifiers", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, pp. 1077-1086, (2013).